

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C01G 55/00, B01J 35/00	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/29332 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 25. Mai 2000 (25.05.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/08594 (22) Internationales Anmeldedatum: 9. November 1999 (09.11.99) (30) Prioritätsdaten: 198 52 547.8 13. November 1998 (13.11.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): STU- DIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim/Ruhr (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): REETZ, Manfred, T. [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim/Ruhr (DE). KOCH, Michael, Georg [DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim/Ruhr (DE). (74) Anwälte: VON KREISLER, Alek usw.; Deichmannhaus am Hauptbahnhof, Bahnhofsvorplatz 1, D-50667 Köln (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>
(54) Title: WATER-SOLUBLE NANOSTRUCTURED METAL-OXIDE COLLOIDS AND METHOD FOR PREPARING THE SAME (54) Bezeichnung: WASSERLÖSLICHE NANOSTRUKTURIERTE METALLOXID-KOLLOIDE UND VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG (57) Abstract <p>The present invention relates to water-soluble, mono-, di- and multi-metallic metal-oxide colloids as well as to a method for representing the same and to their fixation on a carrier. This method is characterised in that the targeted synthesis of soluble metal-oxide colloids is achieved by the controlled hydrolysis of a noble metal precursor in the presence of a water-soluble stabiliser. The metal-oxide colloids can be reduced according to the needs into corresponding metal colloids. The fixation of the nanoparticles on the carrier can be carried out both at the oxidised state or reduced state of said nanoparticles.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft mono-, bi- und multimetallische, wasserlösliche Metalloxid-Kolloide, ein Verfahren zu ihrer Darstellung sowie deren Trägerfixierung. Das neue Verfahren ist gekennzeichnet durch die gezielte Synthese von löslichen Metalloxid-Kolloiden mittels kontrollierter Hydrolyse der Edelmetallprecursor in Gegenwart eines wasserlöslichen Stabilisators. Diese Metalloxid-Kolloide können dann je nach Bedarf zu den entsprechenden Metallkolloiden reduziert werden. Die Trägerung der Nanopartikel kann sowohl im Stadium der oxidierten als auch der reduzierten Nanopartikel erfolgen.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun			PT	Portugal		
CN	China	KR	Republik Korea	RO	Rumänien		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SG	Singapur		
EE	Estland	LR	Liberia				

Wasserlösliche nanostrukturierte Metalloxid-Kolloide und Verfahren zu ihrer Herstellung

Die vorliegende Erfindung betrifft mono-, bi- und multimetallische, wasserlösliche Metalloxid-Kolloide, ein Verfahren zu ihrer Darstellung sowie deren Trägerfixierung.

Nanostrukturierte Übergangsmetallkolloide sind von großem Interesse als Katalysatoren für organische Reaktionen, als Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen, sowie als Bausteine in der Materialwissenschaft (G. Schmid, *Clusters and Colloids*, VCH, Weinheim, 1994). In der Literatur findet man zahlreiche chemische und physikalische Darstellungsmethoden für Metallkolloide, wie z. B. die chemische Reduktion von gängigen Metallsalzen wie PdCl_2 , $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, PtCl_4 , RuCl_3 , CoCl_2 , NiCl_2 , FeCl_2 oder AuCl_3 mit einer breiten Palette von Reduktionsmitteln, die photolytische, radiolytische oder thermische Zersetzung bzw. Reduktion geeigneter Metallprecursor oder die Metallverdampfungsmethode. Neuerdings wurden auch elektrochemische Methoden zur Darstellung von Metallkolloiden eingesetzt (M. T. Reetz, S. A. Quaiser, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2956; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2728). Um eine unerwünschte Agglomeration der Nanopartikel zu unlöslichen Metallpulvern zu verhindern, werden meist Stabilisatoren wie Liganden, Polymere oder Tenside zugegeben (G. Schmid, *Clusters and Colloids*, VCH, Weinheim, 1994).

Aus ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten sind vor allem wasserlösliche Metallkolloide, deren Synthese möglichst auch im wässrigen Medium durchgeführt werden kann, industriell von großem Interesse. Das Ziel, hochkonzentrierte wasserlösliche tensidstabilisierte Metall-Kolloide herzustellen, wurde nur in wenigen Fällen erreicht; allerdings ist der Reduktionsschritt relativ aufwendig oder erfordert teure Reduktionsmittel wie Borhydride (M. T. Reetz, et al., EP 0672765 A1 sowie H. Bönemann, et al., DE 4443705 A1).

Des Weiteren sind für bestimmte katalytische Anwendungen häufig bimetallische Nanopartikel den monometallischen Spezies deutlich überlegen, weshalb die gezielte Synthese von bimetallischen Metallkolloiden eine immer größere Bedeutung gewinnt (G. Schmid, *Clusters and Colloids*, VCH, Weinheim, 1994).

Hierbei werden zwei unterschiedliche Metallsalze in organischen Lösungsmitteln in Gegenwart geeigneter Stabilisatoren chemisch oder elektrochemisch co-reduziert, wobei der Grad der Legierungsbildung der Partikel meist von der Differenz der Reduktionspotentiale der zwei verwendeten Metallsalze abhängt. Daher sind nicht alle Kombinationen von Metallen auf diesem Weg möglich. Nachteilig ist auch die Verwendung von organischen Lösungsmitteln und/oder teuren Reduktionsmitteln.

Gerade in wässrigem Medium ist es aufgrund der hohen Polarität und der hohen Oberflächenspannung des Wassers äußerst schwierig, bimetallische Kolloide herzustellen, die einen hohen Grad an Legierungsbildung aufweisen. Eine besondere Herausforderung besteht also darin, auf möglichst einfachem Weg zwei Metalle in wässrigem Medium zu legieren, die ein deutlich unterschiedliches Reduktionspotential besitzen, z. B. ein Edelmetall wie Platin mit einem deutlich unedleren Metall wie Ruthenium, Eisen, Kobalt oder Zinn.

Eine überraschend einfache Lösung dieser Probleme konnte nun dadurch erzielt werden, dass man Metallsalze nicht reduziert, sondern in wässrigem Medium und in Gegenwart eines wasserlöslichen Stabilisators kondensiert, wodurch das entsprechende nanostrukturierte Metalloxid gebildet wird. Der Stabilisator verhindert die unerwünschte Bildung bzw. Abscheidung von unlöslichem Metalloxid in Bulkform. Arbeitet man mit zwei Metallsalzen, so kommt es zu einer Co-Kondensation unter Bildung von wasserlöslichen kolloidalen Bimetalloxiden, wobei auch hier die Größe der Partikel im Nanometerbereich liegt.

Die so erhaltenen wasserlöslichen Metalloxid- oder Bimetalloxid-Kolloide können dann mit geeigneten physikalischen Methoden charakterisiert und zu löslichen oder trägerfixierten Katalysatoren weiterverarbeitet werden. Die Reduktion der kolloidalen Metalloxide erfolgt hierbei mit Reduktionsmitteln wie Wasserstoff, Hypophosphit oder Formiat ohne nennenswerte Veränderung von Stöchiometrie und Teilchengröße der Nanopartikel. Die Methode lässt sich erweitern auf Tri- bzw. Multimetalloxide.

Im Gegensatz zu den entsprechenden Metallkolloiden ist in der Literatur wenig bekannt über Darstellung und Eigenschaften von Metalloxid-Kolloiden der späten Übergangsmetalle. *Henglein* beschreibt die Darstellung von kolloidalem MnO_2

durch Radiolyse von KMnO_4 (C. Lume-Pereira, et al., *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 5772), Grätzel (K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 759) sowie Harriman (P. A. Christensen, et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1984**, *80*, 1451) erhielten Polymer-stabilisierte RuO_2 -Kolloide aus RuO_4 bzw. KRuO_4 , und Thomas berichtete über IrO_2 -Kolloide durch Hydrolyse von H_2IrCl_6 in Gegenwart eines Polymers (A. Harriman, et al., *New J. Chem.* **1987**, *11*, 757). Des Weiteren sind Arbeiten von Nagy zu nennen, der kolleoidale ReO_2 -Partikel in Mikroemulsionen durch Reduktion von NaReO_4 mit Hydrazin erhielt (J. B. Nagy, A. Claerbout, in *Surfactants in Solution* (K. L. Mittal, D. O. Shah, Eds.), Plenum Press, New York, **1991**, S. 363; A. Claerbout, J. B. Nagy in *Preparation of Catalysts V* (G. Poncelet, Ed.), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 705).

Diese kolleoidalen Edelmetalloxide sind abzugrenzen von den Arbeiten von Matijevic, der Metalloxe von Metallen wie Eisen, Aluminium, Chrom, Titan, Nickel und Cer durch Fällung aus homogener Lösung beschreibt (E. Matijevic, *Langmuir* **1994**, *10*, 8; E. Matijevic, *Langmuir* **1986**, *2*, 12), wobei der Begriff "kolleoidal" hier nicht angebracht ist, da die mikrometergroßen Partikel nicht kolleoidal in Lösung bleiben. Zu erwähnen sind weiterhin die meist in Mikroemulsionen hergestellten kolleoidalen Metalloxe und Metallsulfide wie z. B. CdS und CoFe_2O_4 , die in der Halbleitertechnik sowie als magnetische Flüssigkeiten Anwendung finden (M. P. Pileni, *Langmuir* **1997**, *13*, 3266).

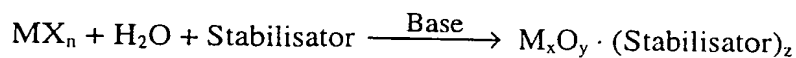
Eine weitere Möglichkeit, Metalloxiid-Kolloide herzustellen, besteht darin, Metallkolloide nachträglich gezielt zu oxidieren, wie bei elektrochemisch hergestellten Kobalt-Nanopartikeln gezeigt werden konnte (M. T. Reetz, et al., *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2228; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2092), was jedoch nicht in Wasser als Medium möglich ist. Weder dieses noch andere Verfahren sind also geeignet, wasserlösliche Nanopartikel von Metall- oder Bimetalloxiiden leicht zugänglich zu machen.

Die neue Methode der kontrollierten Hydrolyse zur Darstellung von kolleoidalen Metall- und Bimetalloxiiden besitzt u. a. folgende Vorteile:

- 1) Wasser als kostengünstiges und umweltfreundliches Lösungsmittel.
- 2) Nahezu vollständiger Umsatz der Metallprecursor zu löslichen Metall- oder Bimetalloxiiden (kein Metallverlust).

- 3) Darstellung von nahezu monodispersen Nanopartikeln im Größenbereich von 0.5 – 5 nm, d. h. hohe Dispersion der Metalle.
- 4) Einfache Aufreinigung und Isolierung der Kolloidpulver durch Dialyse und Lyophilisation.
- 5) Einfache Reduktion der Metall- bzw. Bimetalloxide mittels Wasserstoff ohne nennenswerte Veränderung der Stöchiometrie und der Größenverteilung.
- 6) Vollständige Redispergierbarkeit der Kolloidpulver in Wasser mit Konzentrationen bis zu 0.5 mol Metall pro Liter Wasser.
- 7) Problemlose Handhabung der Metalloxid-Kolloide an Luft, im Gegensatz zu den entsprechenden Edelmetallkolloiden, die an Luft einer Oberflächenoxidation ausgesetzt sind.
- 8) Trägerfixierung auf der Stufe der oxidierten Spezies.
- 9) Steuerung der Stöchiometrie der Bimetalle über einen weiten Bereich.
- 10) Zahlreiche wasserlösliche Tenside und Polymere als Stabilisatoren einsetzbar.
- 11) Das Verfahren lässt sich auf die Herstellung von Tri- und Multimetalloxid-Kolloiden erweitern.

Erfindungsgemäß wird die wässrige Lösung oder ggf. Suspension eines Übergangsmetallsalzes oder einer Mischung aus zwei oder mehreren Metallsalzen mit der wässrigen Lösung einer Base in Gegenwart eines wasserlöslichen Stabilisators behandelt. Dies führt zur Hydrolyse der Metallsalze und zur Kondensation bzw. Co-Kondensation unter Bildung von kolloidalen Monometalloxiden oder kolloidalen legierten Mischoxiden.



Schema 1. Herstellung wasserlöslicher Metalloxid-Kolloide (MX_n = Metallsalz)

Im Falle der Herstellung von Monometalloxiden kommen als Precursor gängige Salze der Metalle der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib und IIb des Periodensystems in Frage. Im Falle der Herstellung von kolloidalen Bimetalloxiden (Mischoxiden) werden zwei gängige Salze der Metalle der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib und/oder IIb des Periodensystems verwendet bzw. co-kondensiert; gleiches ist möglich unter Verwendung eines dieser Salze in Kombination mit dem Salz eines Metalls

aus den Hauptgruppen des Periodensystems, wobei insbesondere Salze des Zinns in Frage kommen. Im Falle der Herstellung von kolloidalen Multimetalloxiden werden die entsprechenden Mischungen von drei oder mehreren Metallsalzen gewählt.

Als Basen dienen Carbonate, Hydrogencarbonate, Hydroxide, Phosphate oder Hydrogenphosphate der Alkali- und Erdalkalimetalle wie LiOH, NaOH, KOH, LiHCO₃, NaHCO₃, KHCO₃, CsHCO₃, Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, Cs₂CO₃, Mg(OH)₂, MgCO₃, , CaCO₃, Li₃PO₄, Na₂HPO₄, Na₃PO₄ oder K₃PO₄. Bevorzugt werden Li₂CO₃, Na₂CO₃, K₂CO₃, CsCO₃ oder MgCO₃.

Als Stabilisatoren kommen Verbindungen wie amphiphile Betaine, kationische, anionische und nichtionische Tenside oder wasserlösliche Polymere in Frage. Typische Beispiele sind Dimethyldodecylammoniopropansulfonat und Dimethyldodecylammoniopropancarboxylate als amphiphile Betaine, [ClCH₂CH(OH)CH₂N(CH₃)₂C₁₈H₃₇]⁺Cl⁻ als kationisches Tensid, Natrium-Cocoamidoethyl-N-hydroxyethyl-glycinat als anionisches Tensid, Polyoxyethylenlaurylether, Polyoxyethylensorbitanmonolaurat als nichtionische Tenside, sowie Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyethylenglykol (PEG) oder Alkylpolyglycoside als wasserlösliche Polymere. Es ist auch möglich, chirale wasserlösliche Stabilisatoren zu verwenden, so z. B. Poly-L-asparaginsäure-Natriumsalz. Die Hydrolyse bzw. Kondensation der Metallsalze in basischem wässrigen Milieu und in Gegenwart eines Stabilisators wird im Temperaturbereich von 20 °C bis 100 °C durchgeführt, vorzugsweise zwischen 50 °C und 90 °C. Wasser dient als Lösungsmittel und zugleich als chemischer Reaktionspartner, wobei die Konzentration der wässrigen Lösungen der kolloidalen Metalloxide bis zu 0.5 M bezogen auf Metall betragen kann. Es können jedoch auch Lösungsmittelmischungen bestehend aus Wasser und einem wasserlöslichen organischen Solvens verwendet werden.

Die Teilchengröße der nanostrukturierten Metalloxid-Kolloide bewegt sich in der Regel zwischen 0.5 nm und 5 nm.

Im Falle der Herstellung von Bimetalloxid-Kolloiden bzw. Multimetalloxid-Kolloiden lässt sich das Mengenverhältnis der Metalle im Produkt durch entsprechende Wahl des Mengenverhältnisses der Metallsalze bequem steuern.

Die erhaltenen kolloidalen Metalloxide sowie deren Produkte der Wasserstoffreduktion lassen sich mit Hilfe zahlreicher physikalischer Methoden charakterisieren, darunter HRTEM/EDX, XRD/DFA, XPS, EXAFS und UV-Spektroskopie.

Zur Herstellung heterogener Katalysatoren aus den wasserlöslichen Metall- oder Metalloxid-Kolloiden können bei der Trägerung zahlreiche oxidische und nichtoxidische Feststoffe verwendet werden, z. B. Al_2O_3 , SiO_2 , CaCO_3 , MgO , La_2O_3 , Ruß oder Aktivkohle.

Dazu wird eine wässrige Suspension des Trägermaterials mit einer wässrigen Lösung des Metall- oder Metalloxid-Kolloids behandelt, wodurch sich die Nanoteilchen auf dem Trägermaterial absetzen, ohne dass dabei unerwünschte Agglomeration stattfindet. Es ist auch möglich, eine andere Art der Immobilisierung vorzunehmen, z. B. Einschluss in Sol-Gel-Materialien, indem man $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ oder Mischungen von $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ und $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ($n = 1-4$) in Gegenwart der Metalloxid-Kolloide hydrolysiert. Was die Überführung der Metalloxid-Nanoteilchen in die entsprechenden Metall-Nanoteilchen angeht, so eignen sich die unterschiedlichsten Reduktionsmittel, insbesondere Wasserstoff, Natriumhypophosphit oder Natriumformiat. Die Reduktion ist möglich auf der Stufe der kolloidalen Lösungen der Metalloxide in Wasser oder alternativ nach der Trägerfixierung bzw. Immobilisierung.

Die hier beschriebenen Metall-, Bimetall- oder Multimetalloxid-Kolloide finden Anwendung als Katalysatoren oder Precursor von Katalysatoren für organisch-chemische Transformationen wie Hydrierungen oder Oxidationen. Die Anwendung als Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen (z. B. Pt/Ru-Bimetalloxide) ist ebenfalls offenkundig und angesichts der geringen Herstellungskosten von besonderer Bedeutung.

Beispiel 1. PtRuO_x(3-12-SB)

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 370 mg (5 mmol) Li₂CO₃ eingewogen und in 40 ml deion. Wasser gelöst. Hierzu wurden 40 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser zugegeben. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 517.9 mg (1 mmol) H₂PtCl₆ · 6 H₂O und 235.9 mg (1 mmol) RuCl₃ · x H₂O in 20 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 1 Stunde bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Tensidlösung von ursprünglich 11.5 auf einen Wert von 8.0 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 60 °C temperiert und ca. 20 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation wurde UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der H₂PtCl₆-Absorption bei 260 nm verfolgt. Nach vollständigem Verschwinden dieser Bande wurde die Reaktion beendet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die kolloidale Lösung wurde anschließend filtriert, um evtl. vorhandenes, ausgefallenes Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 1.2 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispergierbar ist.

Metallgehalt: 10.70 % Pt, 5.82 % Ru (entspricht einem Molverhältnis von 0.95 : 1) TEM-Aufnahmen der kolloidalen Metalloxid-Lösung zeigen Partikel mit einer Größenverteilung von 1.5 ± 0.4 nm. Eine EDX-Einzelpartikelanalyse dieser Partikel weist auf einen Bimetallcharakter hin, da stets beide Metalle in einem Molverhältnis zwischen 1 : 2 und 2 : 1 nachgewiesen wurden können.

XPS-Untersuchungen an diesen Kolloiden ergaben, daß Ruthenium in der Oxidationsstufe IV vorhanden ist, während das Platin jeweils zur Hälfte in der Oxidationsstufe II und IV im Kolloid eingebaut ist.

Das XRD-Spektrum der im H₂-Strom bei 120 °C reduzierten Probe zeigt eine Streukurve, aus der sich ein mittlerer Paarabstand von 2.73 Å errechnet (Bulk PtRu: 2.71 Å, Bulk Pt: 2.774 Å, Bulk Ru: 2.677 Å) Die mittlere Partikelgröße ergibt sich zu 1.2 nm. Zur DFA-Simulation der Streukurve tragen hauptsächlich M₁₃-Ikosaeder sowie Dekaaeder bei, während der Anteil größerer Teichen vom fcc-Typ relativ gering ist.

Beispiel 2. PtRuO_x(1-12-CB)

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 370 mg (5 mmol) Li₂CO₃ eingewogen und in 20 ml deion. Wasser gelöst. Hierzu wurden 60 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammonioacetat (1-12-CB) in deion. Wasser zugegeben. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 517.9 mg (1 mmol) H₂PtCl₆ · 6 H₂O und 235.9 mg (1 mmol) RuCl₃ · x H₂O in 20 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 1 Stunde bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Tensidlösung von ursprünglich 12.0 auf einen Wert von 8.5 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 60 °C temperiert und ca. 20 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation wurde UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der H₂PtCl₆-Absorption bei 260 nm verfolgt. War diese Bande komplett verschwunden, wurde die Reaktion beendet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die kolloidale Lösung wurde anschließend filtriert, um evtl. vorhandenes, ausgefallenes Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 1.5 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispergierbar ist.

Metallgehalt: 13.27 % Pt, 4.85 % Ru (entspricht einem Molverhältnis von 1.42 : 1)

TEM: 1.4 nm

Beispiel 3. PtRuO_x(PVP)

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 370 mg (5 mmol) Li₂CO₃ sowie 3 g Polyvinylpyrrolidon (PVP) eingewogen und in 80 ml deion. Wasser gelöst. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 517.9 mg (1 mmol) H₂PtCl₆ · 6 H₂O und 235.9 mg (1 mmol) RuCl₃ · x H₂O in 20 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 1 Stunde bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Polymerlösung von ursprünglich 11.5 auf einen Wert von 7.5 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 60 °C temperiert und ca. 20 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation wurde UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der H₂PtCl₆-

Absorption bei 260 nm verfolgt. War diese Bande komplett verschwunden, wurde die Reaktion beendet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die kolloidale Lösung wurde anschließend filtriert, um evtl. vorhandenes, ausgefallenes Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 2.9 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser, MeOH, EtOH und DMF redispergierbar ist.

Metallgehalt: 6.78 % Pt, 3.15 % Ru (entspricht einem Molverhältnis von 1.11 : 1)

TEM: 1.6 nm

Beispiel 4. $\text{PtRuO}_x(3-12\text{-SB})$, Pt/Ru = 4/1

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 370 mg (5 mmol) Li_2CO_3 eingewogen und in 40 ml deion. Wasser gelöst. Hierzu wurden 40 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser zugegeben. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 828.6 mg (1.6 mmol) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 94.4 mg (0.4 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 1 Stunde bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Tensidlösung von ursprünglich 11.5 auf einen Wert von 8.0 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 80 °C temperiert und 6 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der H_2PtCl_6 -Absorption bei 260 nm verfolgt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Lösung filtriert, um evtl. vorhandenes, ausgefallenes Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 1.2 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispergierbar ist.

Metallgehalt: 14.87 % Pt, 2.97 % Ru (entspricht einem Molverhältnis von 2.59 : 1)

TEM: 1.5 nm

Beispiel 5. $\text{PtRuO}_x(3-12\text{-SB})$, $\text{Pt/Ru} = 1/4$

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 370 mg (5 mmol) Li_2CO_3 eingewogen und in 40 ml deion. Wasser gelöst. Hierzu wurden 40 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser zugegeben. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 207.2 mg (0.4 mmol) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und 377.4 mg (1.6 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ in 20 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 1 Stunde bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Tensidlösung von ursprünglich 11.5 auf einen Wert von 8.0 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 80 °C temperiert und 6 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der H_2PtCl_6 -Absorption bei 260 nm verfolgt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Lösung filtriert, um evtl. vorhandenes, ausgefallenes Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 1.2 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispersierbar ist.

Metallgehalt: 9.67 % Pt, 11.27 % Ru (entspricht einem Molverhältnis von 1 : 2.26)

TEM: 1.5 nm

Beispiel 6. $\text{PtO}_2(3-12\text{-SB})$

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 296 mg (4 mmol) Li_2CO_3 und 674 mg (2 mmol) PtCl_4 eingewogen und in 160 ml deion. Wasser gelöst. Hierzu wurden 40 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser zugegeben. Die Lösung wurde 24 Stunden lang bei 80 °C gerührt, wobei eine Verfärbung der Lösung von gelb-orange nach rotbraun auftritt. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Platindioxid-Lösung filtriert und anschließend in einem Nadir-Dialyseschlauch zweimal gegen 1.5 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt.

Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 1.3 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispergierbar ist.

Metallgehalt: 22.41 % Pt

TEM: 1.7 nm

Beispiel 7. PtRuO_x-Kolloid mit chiralem Tensid als Stabilisator

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 370 mg (5 mmol) Li₂CO₃ eingewogen und in 20 ml deion. Wasser gelöst. Hierzu wurden 60 ml einer 0.1 M Lösung von 3-(N,N-Dimethyldodecylammonio)-2-(S)-hydroxybutyrat (3-12-CB*) in deion. Wasser zugegeben. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 517.9 mg (1 mmol) H₂PtCl₆ · 6 H₂O und 235.9 mg (1 mmol) RuCl₃ · x H₂O in 20 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 1 Stunde bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Tensidlösung von ursprünglich 12.0 auf einen Wert von 8.5 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 60 °C temperiert und 26 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der H₂PtCl₆-Absorption bei 260 nm verfolgt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Lösung filtriert, um evtl. vorhandenes, ausgefallenes Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 1.5 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispergierbar ist.

Metallgehalt: 6.24 % Pt, 3.92 % Ru (entspricht einem Molverhältnis von 0.82 : 1)

TEM: 1.6 nm

Beispiel 8. PtRuO_x-Kolloid mit chiralem Polymer als Stabilisator

In einem 50 ml Zweihalskolben wurden 37 mg (0.5 mmol) Li₂CO₃ sowie 500 mg Poly-L-asparaginsäure Natrium-Salz eingewogen und in 10 ml deion. Wasser gelöst. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 51.8 mg (0.1 mmol) H₂PtCl₆ · 6 H₂O und 23.6 mg (0.1 mmol) RuCl₃ · x H₂O in 5 ml deion. Wasser

über einen Zeitraum von 10 Minuten bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Polymerlösung von ursprünglich 11.5 auf einen Wert von 7.5 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 60 °C temperiert und ca. 26 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation wurde UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der H_2PtCl_6 -Absorption bei 260 nm verfolgt. War diese Bande komplett verschwunden, wurde die Reaktion beendet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die kolloidale Lösung wurde anschließend filtriert, um evtl. vorhandenes, ausgefallenes Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 500 mg graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser, MeOH, EtOH und DMF redispergierbar ist.

Metallgehalt: 3.78 % Pt, 1.98 % Ru (entspricht einem Molverhältnis von 0.98 : 1)

TEM: 1.6 nm

Beispiel 9. $\text{PtSnO}_x(3-12\text{-SB})$

In einem 100 ml Dreihalskolben wurden 74 mg (1 mmol) Li_2CO_3 sowie 103.6 mg (0.2 mmol) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ eingewogen und in 20 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser gelöst. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 37.8 mg (0.2 mmol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 5 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 30 Minuten bei Raumtemperatur zugetropft. Die Lösung wurde auf 70 °C temperiert und 10 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der H_2PtCl_6 -Absorption bei 260 nm verfolgt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Lösung filtriert, um von ausgefallenem Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 0.5 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden

0.6 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispergierbar ist.

Metallgehalt: 6.79 % Pt, 2.67 % Sn (entspricht einem Molverhältnis von 1.55 : 1)

TEM: 1.5 nm

EDX-Analyse der Partikel weist auf einen Bimetallcharakter hin.

Beispiel 10. PtFeO_x(3-12-SB)

In einem 100 ml Dreihalskolben wurden 74 mg (1 mmol) Li₂CO₃ sowie 103.6 mg (0.2 mmol) H₂ PtCl₆ · 6 H₂O eingewogen und in 20 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser gelöst. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 39.8 mg (0.2 mmol) FeCl₂ · 4 H₂O in 5 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 30 Minuten bei Raumtemperatur zugetropft. Die Lösung wurde auf 70 °C temperiert und 10 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der H₂PtCl₆-Absorption bei 260 nm verfolgt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Lösung filtriert, um von ausgefallenem Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 0.5 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 0.6 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispergierbar ist.

Metallgehalt: 6.12 % Pt, 1.24 % Fe (entspricht einem Molverhältnis von 1.42 : 1)

TEM: 1.5 nm

EDX-Analyse der Partikel weist auf einen Bimetallcharakter hin.

Beispiel 11. PtWO_x(3-12-SB)

In einem 100 ml Dreihalskolben wurden 74 mg (1 mmol) Li₂CO₃ sowie 103.6 mg (0.2 mmol) H₂PtCl₆ · 6 H₂O eingewogen und in 20 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser gelöst. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 66.0 mg (0.2 mmol) Na₂WO₄ in 5 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 30 Minuten bei Raumtemperatur

zugetropft. Die Lösung wurde auf 70 °C temperiert und 10 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der H_2PtCl_6 -Absorption bei 260 nm verfolgt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Lösung filtriert, um von ausgefallenem Metalloxid abzutrennen, und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 0.5 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 0.5 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispersierbar ist.

Metallgehalt: 4.61 % Pt, 0.78 % W (entspricht einem Molverhältnis von 5.5 : 1)

TEM: 1.5 nm

EDX-Analyse der Partikel weist auf einen Bimetallcharakter hin.

Beispiel 12. $\text{PtRuWO}_x(3-12\text{-SB})$

In einem 250 ml Dreihalskolben wurden 370 mg (5 mmol) Li_2CO_3 eingewogen und in 20 ml deion. Wasser gelöst. Hierzu wurden 60 ml einer 0.1 M Lösung von Dimethyldodecylammoniopropansulfonat (3-12-SB) in deion. Wasser zugegeben. Unter starkem Rühren wurde eine Lösung von 517.9 mg (1 mmol) $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, 141.5 mg (0.6 mmol) $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ und 66.0 mg (0.2 mmol) Na_2WO_4 in 20 ml deion. Wasser über einen Zeitraum von 3 Stunden bei Raumtemperatur zugetropft. Hierbei sank der pH-Wert der Tensidlösung von ursprünglich 11.4 auf einen Wert von 9.8 nach vollständiger Zugabe der Metallsalzlösung. Die Lösung wurde auf 60 °C temperiert und 22 Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt, wobei das Fortschreiten der Hydrolyse und Kondensation UV-spektroskopisch anhand der Abnahme der H_2PtCl_6 -Absorption bei 260 nm verfolgt wurde. Nach Beendigung der Reaktion wurde die kolloidale Lösung filtriert und einem Dialyseprozeß unterworfen. Hierbei wurde die kolloidale Metalloxid-Lösung in einen Nadir-Dialyseschlauch gefüllt und zweimal gegen 1 l deion. Wasser dialysiert. Die Änderung der Leitfähigkeit des Permeats wurde konduktometrisch verfolgt. Danach wurde nochmals filtriert und die

kolloidale Lösung lyophilisiert. Es wurden 1.8 g graues Kolloidpulver erhalten, welches vollständig in Wasser redispersierbar ist.

Metallgehalt: 8.31 % Pt, 2.91 % Ru, 0.73 % W

TEM: 1.5 nm

Beispiel 13. Reduktion der kolloidalen Metalloxid-Lösung

1 g des isolierten und aufgereinigten $\text{PtRuO}_x(3-12\text{-SB})$ -Kolloids, dargestellt entsprechend Beispiel 1, wurden in einem Schlenkgefäß unter Schutzgas in 100 ml deion. Wasser gelöst. Nach 30-minütiger Ultraschallbehandlung wurde das Schlenkgefäß kurz anevakuiert, ein mit Wasserstoff gefüllter Gasballon angeschlossen und die Lösung anschließend 24 Stunden bei Raumtemperatur in einer H_2 -Atmosphäre gerührt. Die ursprünglich dunkelgrüne bis braune Lösung verfärbt sich in dieser Zeit tiefschwarz. Die kolloidale Lösung kann lyophilisiert werden oder direkt zur Fixierung auf einem Trägermaterial weiterverarbeitet werden.

TEM-Aufnahmen der kolloidalen PtRu-Lösung zeigen Partikel mit einer Größenverteilung von 1.7 ± 0.4 nm. Eine EDX-Einzelpartikelanalyse dieser Partikel weist auf eine nahezu vollständige Legierungsbildung hin.

XPS-Untersuchungen an diesen Kolloiden ergaben, daß sowohl Platin als auch Ruthenium in metallischer Form vorliegen.

Beispiel 14. Trägerfixierung eines PtRu-Kolloids auf Vulcan

In einem 1 l Dreihalskolben wurden 3.552 g Vulcan XC-72R der Firma Cabot eingewogen und in 200 ml Pufferlösung (Citrat-Puffer, 50 mM, pH 4.7) suspendiert. Unter Schutzgas wurden 300 ml einer wässrigen $\text{PtRu}(3-12\text{-SB})$ -Lösung (888 mg Edelmetall), hergestellt gemäß der Vorschrift in Beispiel 13, bei 50 °C innerhalb von 3 h zugetropft. Anschließend wurde die Suspension 40 Stunden bei 50 °C und weitere 16 Stunden bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die schwarze Suspension zentrifugiert, die überstehende Lösung abdekantiert, der Katalysator zweimal mit je 200 ml Methanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Metallgehalt: 8.00 % Pt, 4.62 % Ru

Partikelgrößen: ungeträgertes Kolloid: 2.2 ± 0.6 nm

geträgertes Kolloid: 2.3 ± 0.6 nm

HRTEM-Aufnahmen des Katalysators zeigen eine homogene Verteilung der PtRu-Nanopartikel auf dem Träger.

Beispiel 15. Trägerfixierung eines PtRuO_x-Kolloids auf Vulcan

In einem 1 l Dreihalskolben wurden 3.552 g des zuvor mit NaOCl-Lösung oberflächenoxidierten Trägers Vulcan XC-72R der Firma Cabot eingewogen und in 200 ml deion. Wasser suspendiert. Danach wurden 300 ml einer wässrigen PtRuO_x(3-12-SB)-Lösung (888 mg Edelmetall), hergestellt gemäß der Vorschrift im Beispiel 1, bei 60 °C innerhalb von 3 Stunden zugetropft. Anschließend wurde 0.1 M HCl zugetropft, bis die Lösung einen pH-Wert von 2.5 erreicht hat, und die Suspension 40 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen wurde die schwarze Suspension zentrifugiert, die überstehende Lösung abdekantiert, der Katalysator zweimal mit je 200 ml Methanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Metallgehalt: 14.32 % Pt, 8.45 % Ru

Beispiel 16. Trägerfixierung eines PtRuO_x-Kolloids auf Aktivkohle

In einem 500 ml Dreihalskolben wurden 5.7 g Aktivkohle eingewogen und in 200 ml deion. Wasser suspendiert. Innerhalb von 1 Stunde wurden 100 ml einer wässrigen PtRuO_x(3-12-SB)-Lösung (300 mg Edelmetall), dargestellt gemäß der Vorschrift in Beispiel 1, bei 50 °C zugetropft. Anschließend wurde die Suspension 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen und Stehenlassen wurde die überstehende klare Lösung abdekantiert, der Katalysator dreimal mit je 200 ml Methanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Metallgehalt: 2.72 % Pt, 1.26 % Ru

Beispiel 17. Trägerfixierung eines PtRu-Kolloids auf Al₂O₃

In einem 500 ml Dreihalskolben wurden 5.7 g Al₂O₃ eingewogen und in 200 ml deion. Wasser suspendiert. Innerhalb von 1 Stunde wurden unter Schutzgas 100 ml einer wässrigen PtRu(3-12-SB)-Lösung (300 mg Edelmetall), dargestellt gemäß der Vorschrift in Beispiel 13, bei 50 °C zugetropft. Anschließend wurde die

Suspension 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen und Stehenlassen wurde der Katalysator abfiltriert, dreimal mit je 200 ml Methanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Metallgehalt: 2.91 % Pt, 1.70 % Ru

Beispiel 18. Trägerfixierung eines PtRuO_x-Kolloids auf La₂O₃

In einem 500 ml Dreihalskolben wurden 5.7 g La₂O₃ eingewogen und in 200 ml deion. Wasser suspendiert. Innerhalb von 1 Stunde wurden 100 ml einer wässrigen PtRuO_x(3-12-SB)-Lösung (300 mg Edelmetall), dargestellt gemäß der Vorschrift in Beispiel 1, bei 50 °C zugetropft. Anschließend wurde die Suspension 24 Stunden bei 50 °C gerührt. Nach dem Abkühlen und Stehenlassen wurde der Katalysator abfiltriert, dreimal mit je 200 ml Methanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Metallgehalt: 2.83 % Pt, 1.88 % Ru.

Beispiel 19. Immobilisierung eines PtRuO_x-Kolloids in Sol-Gel-Materialien

In einem 2 ml Polypropylengefäß wurden 1.2 ml (8 mmol) Tetramethoxysilan (TMOS) vorgelegt und 0.5 ml einer wässrigen PtRuO_x(3-12-SB)-Kolloidlösung (10 mg Edelmetall; 20 g/l), dargestellt gemäß der Vorschrift in Beispiel 1, sowie 50 µl einer 0.1 M NaF-Lösung zupipettiert. Das Gefäß wurde anschließend verschlossen und 10 Sekunden lang auf einem Vortex-Mixer bei Raumtemperatur geschüttelt. Nach eintretender Erwärmung wurde das schwarze Gemisch stehen gelassen, worauf nach ca. 10 Sekunden eine Gelierung der Lösung auftrat. Das Gel wurde nun 24 Stunden in dem verschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur einem Alterungsprozess unterworfen und dann 3 Tage bei 37 °C im Trockenschrank getrocknet. Zum Auswaschen des Stabilisators wurde das Gel 3 Tage in 30 ml Ethanol refluxiert, abzentrifugiert, nochmals mit 30 ml Ethanol gewaschen, wiederum abzentrifugiert und schließlich 4 Tage bei 37 °C im Trockenschrank getrocknet. Man erhält 630 mg eines grauen Pulvers.

Metallgehalt: 0.92 % Pt, 0.56 % Ru

Beispiel 20. Hydrierung von Zimtsäureethylester

In einem Glasreaktor mit Turborührer wurden 250 mg eines PtRuO_x/Aktivkohle-Katalysators (10 mg Edelmetall), dargestellt entsprechend Beispiel 16, eingewogen. Der Reaktor wurde verschlossen, an einen Thermostaten angeschlossen und auf 25 °C temperiert. Nach mehrmaligem Evakuieren und Argonisieren des Reaktors wurden 60 ml abs. Methanol zugegeben und bei 2000 U/min Rührleistung das Gefäß mehrmals kurz evakuiert und mit Wasserstoff gesättigt. Nach 60-minütigem Rühren in einer H₂-Atmosphäre wurden 2 ml Zimtsäureethylester zugespritzt und die Anfangsaktivität der Hydrierung anhand der zeitlichen Änderung des H₂-Bürettenstands bestimmt.

Aktivität: 150 ml H₂/(g Edelmetall · min). Unter gleichen Bedingungen zeigte der klassische Adams-Katalysator eine geringere Aktivität: 38 ml H₂/(g Edelmetall · min)

Patentansprüche

1. Wasserlösliche Monometalloxid-Kolloide mit Partikelgrößen im Bereich von 0.5 - 5 nm aus Metallen der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib oder I Ib des Periodensystems, die durch wasserlösliche Additive stabilisiert sind.
2. Wasserlösliche Bi- und Multimetalloxid-Kolloide mit Partikelgrößen im Bereich von 0.5 - 5 nm aus Metallen der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib, I Ib des Periodensystems, die durch wasserlösliche Additive stabilisiert sind.
3. Wasserlösliche Bi- und Multimetalloxid-Kolloide mit Partikelgrößen im Bereich von 0.5 - 5 nm aus einem Hauptgruppenmetall und einem oder mehreren Metallen der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib, I Ib des Periodensystems, die durch wasserlösliche Additive stabilisiert sind.
4. Kolloide nach Anspruch 3, wobei das Hauptgruppenmetall Zinn ist.
5. Kolloide nach Ansprüchen 1 bis 4, wobei als wasserlösliche Additive amphiphile Betaine, kationische, anionische oder nichtionische Tenside oder wasserlösliche Polymere benutzt werden.
6. Verfahren zur Herstellung von Additiv-stabilisierten wasserlöslichen mono-, bi- und multimetallischen Metalloxiid-Kolloiden mit Partikelgrößen im Bereich von 0.5 - 5 nm, dadurch gekennzeichnet, dass Metallsalze oder Mischungen von zwei oder mehreren Metallsalzen in Gegenwart eines Stabilisators in Form des Additivs in basischen wässrigen Lösungen hydrolysiert oder kondensiert bzw. co-kondensiert werden.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung von wasserlöslichen monometallischen Metalloxiid-Kolloiden Salze der Metalle der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib oder I Ib des Periodensystems hydrolysiert bzw. kondensiert werden.

8. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung von wasserlöslichen bi- oder multimetallischen Metalloxid-Kolloiden (Mischmetalloxid-Kolloiden) Mischungen von zwei oder mehreren Salzen der Metalle der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib und/oder IIb des Periodensystems hydrolysiert bzw. co-kondensiert werden.
9. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung von wasserlöslichen bimetallicen Metalloxid-Kolloiden Mischungen von einem Salz eines Metalls der Gruppen VIb, VIIb, VIII, Ib oder IIb und von einem Salz eines Metalls einer Hauptgruppe des Periodensystems hydrolysiert bzw. co-kondensiert werden.
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, wobei das Salz eines Metalls einer Hauptgruppe des Periodensystems SnCl_2 oder SnCl_4 ist.
11. Verfahren gemäß Ansprüche 6 bis 10, wobei als Stabilisator in Form eines Additivs wasserlösliche amphiphile Betaine, kationische, anionische oder nichtionische Tenside oder wasserlösliche Polymere eingesetzt werden.
12. Verfahren gemäß Ansprüche 6 bis 11, wobei als Base ein Carbonat, Hydrogencarbonat, Hydroxid, Phosphat oder Hydrogenphosphat eines Alkali- oder Erdalkalimetalls verwendet wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei als Base Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Cs_2CO_3 oder MgCO_3 verwendet wird.
14. Verfahren gemäß Ansprüche 6 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur zwischen 20 bis 100 °C, bevorzugt zwischen 50 °C und 90 °C liegt.
15. Verfahren gemäß Ansprüche 6 und 8 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Mengenverhältnis der Metalle in den bi- oder multimetallischen Metalloxid-Kolloiden durch die entsprechende Wahl des Mengenverhältnisses der Metallsalze gesteuert wird.

16. Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen nanostrukturierten mono-, bi- oder multimetallischen Metall-Kolloiden mit Partikelgrößen von 0.5 nm bis 5 nm, dadurch gekennzeichnet, dass die entsprechenden Metalloxid-Kolloide gemäß Ansprüchen 6 bis 15 hergestellt und anschließend reduziert werden.
17. Verfahren gemäß Anspruch 16, wobei als Reduktionsmittel Wasserstoff, Hypophosphit oder Formiat verwendet wird.
18. Verfahren zur Trägerfixierung der gemäß Ansprüche 1 bis 5 hergestellten Metalloxid-Kolloide oder der nach Ansprüchen 16-17 daraus hergestellten Metall-Kolloide, dadurch gekennzeichnet, dass feste oxidische oder nicht-oxidische Trägermaterialien mit wässrigen Lösungen der Kolloide behandelt werden.
19. Verfahren zur Immobilisierung der gemäß Ansprüche 1 bis 5 hergestellten Metalloxid-Kolloide oder der nach Ansprüchen 16-17 daraus hergestellten Metall-Kolloide, dadurch gekennzeichnet, dass sie in Sol-Gel-Materialien eingeschlossen werden.
20. Verfahren gemäß Anspruch 19, wobei Sol-Gel-Materialien verwendet werden, für die als Gel-Precursor $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ oder Mischungen von $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ und $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ($n = 1$ bis 4) benutzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/08594

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C01G55/00 B01J35/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C01G B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HORST WELLER: "Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen : Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül" ANGEWANDTE CHEMIE, vol. 105, no. 1, 1993, pages 43-55, XP002134514 page 47, left-hand column, line 23 - line 26	6
A	--- -/--	1-5,7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 March 2000

Date of mailing of the international search report

14/04/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Siebel, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/08594

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	N. MOUMEN, M.P. PILENI: "New Synthesis of Cobalt Ferrite Particles in the Range 2-5 nm : Comparison of the Magnetic Properties of the Nanosized Particles in Dispersed Fluid or in Powder Form" CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 8, no. 5, 1996, pages 1128-1134, XP002134515 page 1129, left-hand column, paragraph II.1 page 1130, left-hand column, paragraph V	6
A	---	1,2
X	M.T. REETZ, S.A. QUAISER, M. WINTER, J.A. BECKER, R. SCHÄFER, U. STIMMING, A. MARMANN, R. VOGEL, T. KONNO: "Nanostrukturierte Metalloxidcluster durch Luftoxidation von stabilisierten Metallclustern." ANGEWANDTE CHEMIE, vol. 108, no. 18, 1996, pages 2228-2230, XP002134516	18
A	the whole document	1,2
A	---	
A	WO 96 17685 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH ;BOENNEMANN HELMUT (DE); BRIJOUX WER) 13 June 1996 (1996-06-13) page 4, line 30 -page 6, line 22	16,17
A	-----	18-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/08594

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9617685 A	13-06-1996	DE 4443705 A	13-06-1996
		AU 4303096 A	26-06-1996
		CA 2207027 A	13-06-1996
		DE 69510954 D	26-08-1999
		DE 69510954 T	30-03-2000
		EP 0796147 A	24-09-1997
<hr/>			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08594

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C01G55/00 B01J35/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C01G B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	HORST WELLER: "Kolloidale Halbleiter-Q-Teilchen : Chemie im Übergangsbereich zwischen Festkörper und Molekül" ANGEWANDTE CHEMIE, Bd. 105, Nr. 1, 1993, Seiten 43-55, XP002134514 Seite 47, linke Spalte, Zeile 23 - Zeile 26	6
A	--- -/-	1-5,7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

31. März 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14/04/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Siebel, E

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08594

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	N. MOUMEN, M.P. PILENI: "New Synthesis of Cobalt Ferrite Particles in the Range 2-5 nm : Comparison of the Magnetic Properties of the Nanosized Particles in Dispersed Fluid or in Powder Form" CHEMISTRY OF MATERIALS, Bd. 8, Nr. 5, 1996, Seiten 1128-1134, XP002134515 Seite 1129, linke Spalte, Absatz II.1 Seite 1130, linke Spalte, Absatz V	6
A	---	1,2
X	M.T. REETZ, S.A. QUASER, M. WINTER, J.A. BECKER, R. SCHÄFER, U. STIMMING, A. MARMANN, R. VOGEL, T. KONNO: "Nanostrukturierte Metalloxidcluster durch Luftoxidation von stabilisierten Metallclustern." ANGEWANDTE CHEMIE, Bd. 108, Nr. 18, 1996, Seiten 2228-2230, XP002134516	18
A	das ganze Dokument	1,2
A	---	
A	WO 96 17685 A (STUDIENGESELLSCHAFT KOHLE MBH ;BOENNEMANN HELMUT (DE); BRIJOUX WER) 13. Juni 1996 (1996-06-13) Seite 4, Zeile 30 -Seite 6, Zeile 22	16,17
A	-----	18-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 99/08594

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9617685 A	13-06-1996	DE 4443705 A	13-06-1996
		AU 4303096 A	26-06-1996
		CA 2207027 A	13-06-1996
		DE 69510954 D	26-08-1999
		DE 69510954 T	30-03-2000
		EP 0796147 A	24-09-1997
<hr/>			

THIS PAGE BLANK (USPTO)